

**MANUFACTURING METHOD OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE**

**Publication number:** JP2003192731  
**Publication date:** 2003-07-09  
**Inventor:** SHIMIZU MASAZUMI; YAMAMOTO YASUAKI  
**Applicant:** HITACHI CABLE  
**Classification:**  
- international: C08F214/26; C08F214/00; (IPC1-7): C08F214/26  
- european:  
**Application number:** JP20010395012 20011226  
**Priority number(s):** JP20010395012 20011226

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003192731**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of a PTFE which shows melt viscosity characteristics suitable for molding at a melting point or above.

**SOLUTION:** The method consists in producing a branched polytetrafluoroethylene by polymerizing tetrafluoroethylene monomer in a reaction system which contains, as a branch accelerating comonomer, a perfluorovinyl monomer having a fluorine atom to be liberated easily in the molecule and contains a chain transfer agent as a molecular weight regulating agent for regulating length of the branched chain.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192731

(P2003-192731A)

(43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\*(参考)

C 0 8 F 214/26

C 0 8 F 214/26

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-395012(P2001-395012)

(22) 出願日 平成13年12月26日(2001.12.26)

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 清水 正純

東京都千代田区大手町一丁目6番1号 日

立電線株式会社内

(72) 発明者 山本 康彰

東京都千代田区大手町一丁目6番1号 日

立電線株式会社内

(74) 代理人 100071526

弁理士 平田 忠雄

Fターム(参考) 4J100 AC26P AC27Q AE39Q CA04

FA04 FA05

(54) 【発明の名称】 ポリテトラフルオロエチレンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】融点以上において、成型に適した熔融粘度特性を示すPTFEの製造方法を提供する。

【解決手段】分子中に遊離し易いフッ素原子を有するパーフルオロビニルモノマーを分岐促進モノマーとして含み、連鎖移動剤を分岐長さの調節のための分子量調節剤として含む反応系において、テトラフルオロエチレンモノマーを重合することによって分岐状のポリテトラフルオロエチレンを生成させる。

(2)

特開2003-192731

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】融点以上において流動性を示し、前記流動性に基づく良好な成型性を有するポリテトラフルオロエチレンの製造方法において、

遊離し易いフッ素原子を分子中に有するパーフルオロビニルモノマーを分岐促進モノマーとして含み、連鎖移動剤を分岐長さの調節のための分子量調節剤として含む反応系において、テトラフルオロエチレンモノマーを重合することによって前記反応系に分岐状の分子構成を有するポリテトラフルオロエチレンを生成させることを特徴とするポリテトラフルオロエチレンの製造方法。

【請求項2】前記テトラフルオロエチレンモノマーを重合するステップは、前記反応系が、前記分岐促進モノマーを前記テトラフルオロエチレンモノマーとの合計量のうちの0.5～3.0重量%を占めるように含むとともに、前記連鎖移動剤を当該反応系100重量部当たり0.002～0.02重量部含む条件下において行われることを特徴とする請求項1項記載のポリテトラフルオロエチレンの製造方法。

【請求項3】前記テトラフルオロエチレンモノマーを重合するステップは、前記分岐促進モノマーとして、ヘキサフルオロプロピレンモノマーあるいはフルオロアルキルビニルエーテルモノマーを含む前記反応系において行われることを特徴とする請求項1項記載のポリテトラフルオロエチレンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）の製造方法に関し、特に、融点以上において、成型に適した熔融粘度特性を示すPTFEの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】PTFEは、繰り返し単位を規則正しく並べた鎖状の分子構成を有し、これによる高い結晶性を備える点においてポリエチレンと共通するところがあるが、骨格炭素原子に結合するフッ素原子がポリエチレン分子における水素原子より大きく、従って、分子の自由回転性に大きな制約があることと、これにより分子鎖が剛直性を帯びている点においては、ポリエチレンと大きく異なっている。

【0003】また、PTFEは、骨格炭素原子の表面がフッ素原子でほとんど埋め尽くされているために、その分子鎖から炭化水素の性質が失われていること、従って、フッ素を主体とした構成物特有の極度に低い摩擦係数を備えており、さらに、低屈折率による優れた光学的特性を有している点においても、ポリエチレンとは異なるところがある。

【0004】また、分子鎖を構成する骨格炭素原子とフッ素原子の間の共有結合エネルギーが、水素原子や塩素原子結合のものよりも大きく、従って、このことによる

2

プラスチック中最高の耐熱性を備えていることも、この重合体の大きな特色であり、さらには、高周波特性および耐化学薬品性等に優れていることも、この重合体の大きな利点として挙げることができる。

【0005】以上のように優れた特性を有するPTFEは、絶縁材料、機械部品材料あるいは電子部品材料等多くの用途に活用されており、特に、光通信、半導体および先端医療の分野においては、他のプラスチック類では代替えることのできない特殊な材料として、揺るぎない地位を占めている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のPTFEによると、加工性に著しく劣る性質を有するため、その成型に際しては、ペースト状押出あるいは金型加工等の非効率的な方法に依存せざるを得ず、このため、生産性の面において大きな不利益性を有している。

【0007】即ち、従来のPTFEの熔融粘度は、380℃で約10<sup>11</sup>ポイズと極めて高く、従って、ゲルのような流動性を示さないことから、通常の押出機等による熔融成型は望めない。このため、乳化重合より得られるファインパウダーの場合には、主としてペースト状押出加工が採られ、一方、懸濁重合より得られるモールディンググレード品の場合には、金型による成型が普通となるが、これらの方法は、非効率的であり、低い生産性を余儀なくされる。

【0008】この融点以上の温度において極度に高い熔融粘度を示す原因は、いまだ充分に解明されてはおらず、さらに、PTFEを溶解させるのに適した溶剤がないために、その溶液粘度あるいは分子量を特定するための精密測定すら、不可能な状態にあるのが実情である。

【0009】分子量については、熔融粘度やクリープ測定の結果より、ポリエチレンよりも大きな、およそ数百万程度の高水準にあるものと推定されているが、これを成型性確保のために数十万程度に下げる場合には、なぜか実用上の機械的特性が得られなくなる特質を有しており、このように従来のPTFEには、成型性を改良するうえにおいて、多くの未解明事項ないしは問題点が内在している。

【0010】従って、本発明の目的は、融点以上において、成型に適した熔融粘度特性を示す新規タイプのPTFEの製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の目的を達成するため、融点以上において流動性を示し、前記流動性に基づく良好な成型性を有するPTFEの製造方法において、遊離し易いフッ素原子を分子中に含むパーフルオロビニルモノマーを分岐促進モノマーとして含み、連鎖移動剤を分岐長さの調節のための分子量調節剤として含む反応系において、テトラフルオロエチレンモノマーを重合することによって前記反応系に分岐状の分

10

20

30

40

50

(3)

特開2003-192731

3

子構成を有するPTFEを生成させることを特徴とするPTFEの製造方法を提供するものである。

【0012】本発明は、実用上における充分な機械的特性と、融点以上での低い熔融粘度特性を両立させることに基盤をおくもので、従来のPTFEがほぼ線状の分子構成を有していることの確認と、これとは異質の多数の長分岐を有するPTFEが、融点以上において良好な流動性を示すことの発見により成立しているものである。

【0013】また、これに加え、分岐は比較的長いものであること、末端と分岐の間の分子鎖が従来の線状のPTFEより短いこと、および分岐状PTFEの分子1個の平均の数平均分子量が従来の線状PTFEのそれとは同等であることが、実用的な機械的特性を得るための前提となることを見出したものである。

【0014】そして、その基本的な考え方は、連鎖反応により生成する重合体の分子構造をして、分岐促進モノマーの存在により成長しつつある鎖状ラジカルヘフッ素原子を移動させ易い構造とし、これにより鎖状ラジカルの成長を停止させることによって重合体の分子を再活性化させ、この再活性化した重合体にモノマーを付加して成長させるか、あるいは他の成長鎖状ラジカルと結合させて分岐状PTFEを生成させることにある。

【0015】但し、これらの反応を繰り返し継続して行わせるためには、適度な長さに制御された鎖状ラジカルが多数存在していることが必要であり、これは、分子量を調節することによって達成される。本発明における連鎖移動剤は、この意味において重要な存在であり、従って、本発明が目的とする分岐状のPTFEを生成させるためには、前述した分岐促進モノマーと同じく、連鎖移動剤も重要な要素となる。

【0016】本発明における分岐促進モノマーの量は、このモノマーとテトラフルオロエチレンモノマーとの合計量のうちの0.5～3.0重量%（以下、単に%という）を占めるように設定することが好ましく、また、連鎖移動剤の量は、分岐促進モノマーおよびテトラフルオロエチレンモノマーを含む反応系100重量部（以下、単に部という）に対して、0.002～0.02部となるように設定することが好ましい。

【0017】前者の数値範囲における下限値は、得られるPTFEに良好な成型性を与えるうえでの守るべき最低水準であり、一方、上限値は、PTFEとしての特質を維持するのに守るべき限界値となる。また、後者の数値範囲における下限値は、有効な分子量調節効果を得るための好ましい最低値であり、一方、上限値は、反応の進行を阻害しないようにするために守るべき最大値となる。

【0018】分岐促進モノマーを構成するパーフルオロビニルモノマーは、遊離し易いフッ素原子を有することによって特徴づけられるものであり、具体的には、ヘキサフルオロプロピレンあるいはフルオロアルキルビニ

4

ルエーテル等が好適な例として挙げられる。一方、分子量調節剤の例としては、たとえば、*n*-フルオロブチルメルカプタン、*n*-フルオロドデシルメルカプタンあるいは*n*-フルオロブチルメルカプタン等が挙げられる。

【0019】なお、本発明による製造方法は、従来と同じく乳化重合あるいは懸濁重合に基づいて行われる。従って、反応遂行のためには、当然、開始剤が必要であり、これには、ハイドロパーオキサイド類、脂肪族系アゾビスニトリル類；あるいは水溶性有機過酸化物、過酸化加里、過酸化水素または第1鉄イオン等の水溶性開始剤などが使用される。反応開始剤の代わりに各種の放射線を使用することは可能である。

【0020】

【発明の実施の形態】次に、本発明によるPTFEの製造方法の実施の形態を説明する。

【実施例1】水64部に脂肪酸石けん0.7部と過酸化加里0.04部を加えて攪拌することにより水媒体を調合し、この水媒体に連鎖移動剤として*n*-フルオロブチルメルカプタン0.01部を加えて攪拌した後、この閉じられた反応系の温度を60℃に加熱昇温させ、これに、テトラフルオロエチレン97%とヘキサフルオロプロピレン（分岐促進モノマー）3%の混合ガス36部を封入して30分間攪拌反応させた。

【0021】反応終了後、得られた乳化液を破壊・分離させることによって液中に生成した重合体を採取および精製し、これにより、分岐状の分子構成を有する所定のPTFE（厳密には、ヘキサフルオロプロピレンとの共重合体）を得た。

【0022】次に、このPTFEを加熱プレスによって成形したところ、400℃×30分の条件下において、0.5mmの厚さにシート化することができた。得られたシートは、透明であり、浮沈比重法による密度は、2.105g/cm<sup>3</sup>を示した。

【0023】一方、このシートを使用して動的粘弾性の温度分散を測定したところ、測定周波数が1Hzにおいて、従来のPTFE（線状PTFE）より値が若干低いものの、310℃以上400℃までプラトーモジュラスを示した。

【0024】また、測定周波数を1/10の0.1Hzに下げ、同じく動的粘弾性の温度分散を測定したところ、モジュラスは、310℃以上において急激な低下を示し、さらに、測定後のシートサンプルの外観状態も、構成重合体が溶解し、流動した痕跡を明確に残していた。

【0025】なお、この実施例で得られたシートの引張強度を温度24℃および引張速度50mm/minの条件下に測定したところ、1.6kgf/mm<sup>2</sup>と、充分な特性を示した。また、DSC融点を昇温速度10℃/minのもとに測定したところ、312℃を示し、さらに、400℃のフローテスターによる押出テストを実施

50

(4)

特開2003-192731

5

した結果、成型するのに充分な良好な押出加工性を示した。

【0026】

【実施例2】実施例1において、連鎖移動剤および開始剤として、それぞれヘキサフルオロプロピルメルカプタン0.018部および過酸化水素0.18部を使用し、さらに、封入する混合ガスの組成をテトラフルオロエチレン99%およびフルオロアルキルビニルエーテル1%に設定するとともに、反応系の温度を70℃に設定することにより、所定の分岐状PTFEを製造した。

【0027】得られたPTFEを加熱プレスによりシート化したところ、実施例1と同様に成型可能であり、400℃×30分の条件で容易にシート化することができた。また、得られたシートの密度は2.20g/cm<sup>3</sup>を示し、さらに、実施例1と同じ条件によりDSC融点および引張強度を測定したところ、それぞれ318℃および1.8kgf/mm<sup>2</sup>の結果が得られた。

【0028】また、このシートを使用して動的粘弾性の温度分散を測定したところ、測定周波数によって大きな違いを示し、およそ320℃以上では、1Hzでプラトーマジューラスを示す一方、0.1Hzになると、大きく緩和する傾向を示した。なお、400℃のフローテスターによる押出テストでは、充分に良好な押出加工性を示した。

【0029】

【参考例1】実施例1において、分岐促進モノマーを使用せず、他を同じ条件に設定することによりPTFEの重合を実施したところ、得られた重合体の加熱プレスによる成型は可能であったが、動的粘弾性の測定は、測定中に試料が破断したため、実施不可能であった。

【0030】

【参考例2】実施例1において、連鎖移動剤を使用せず、他を同一条件に設定することによりPTFEの重合を実施したところ、生成重合体は融点以上で流動せず、加熱プレスによる成形が不可能であった。また、この重合体を圧縮成型し、これより切り出したシートを使用して動的粘弾性の測定を実施した結果、測定周波数1Hzおよび0.1Hzのいずれにおいても堅固なプラトーマジューラスを示し、緩和の傾向を全く示さなかった。

【0031】

【参考例3】実施例1において、ヘキサフルオロプロピレンのテトラフルオロエチレンに対する混合比を4~10%の範囲内において数値設定するとともに、他を同一条件に設定することによりそれぞれPTFEの重合を実施したところ、結果は、いずれも、参考例2と同じであった。

【0032】

6

【参考例4】実施例1において、連鎖移動剤の量を0.035部に設定するとともに、他を同一条件に設定することによりPTFEの重合反応を実施したところ、得られた生成物の加熱プレスによる成形は不可能であった。この例および参考例3の結果より、本発明の実施に際しては、連鎖移動剤および分岐促進モノマーの量に対して、充分な配慮を行うべきである。

【0033】なお、以上に述べた実施例1および2における融点以上の引張モジュラスモードによる動的粘弾性の温度分散の測定において、周波数1Hzでプラトーマジューラスを示しながら、0.1Hzで非プラトーマジューラス領域を示しながら、0.1Hzで非プラトーマジューラス化する挙動は、分子中に長い分岐を有するPTFEの特有の性質といえる。

【0034】従って、10<sup>-11</sup>ボイズもの溶融粘度を有する従来の線状PTFEとは全く異質の、370~440℃における良好な流動性が確認されているが、本発明によるPTFEは、この優位性以外に、卓越した摩耗抵抗性を有することによっても特徴づけられる。

【0035】即ち、実施例1および2により得られたエマルジョンより粉状のPTFEを採取し、これを濃度20%となるように線状PTFE粉にブレンドしたものを圧力30MPaで1時間圧縮成型し、これにより縦横50mmおよび厚さ10mmのブロックを得た後、その比摩耗量をJIS K7218に基づいて従来の線状PTFEとの対比において測定したところ、従来の線状PTFE単独によるものが10<sup>3</sup>×10<sup>-8</sup>mm<sup>3</sup>/N・m<sup>3</sup>を示したのに比べ、実施例1のPTFEを混入したものが50×10<sup>-8</sup>mm<sup>3</sup>/N・mm<sup>3</sup>、および実施例2のPTFEを混入したものが30×10<sup>-8</sup>mm<sup>3</sup>/N・mm<sup>3</sup>と、著しく低い結果を示した。

【0036】この理由についての説明は、充分に行われていないが、恐らく、摩損のメカニズムのなか、融点以上の領域において、分子鎖が線状PTFEよりも容易に緩和して外力による損傷を受けにくいこと、および流動できることが関係しているものと推定される。この性質は、PTFEの活用範囲を広げるうえにおいて、明らかに有益な特質となる。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるPTFEの製造方法によれば、分子中に遊離し易いフッ素原子を有するパーフルオロビニルモノマーを分岐促進モノマーとして含み、連鎖移動剤を分岐長さの調節のための分子量調節剤として含む反応系において、テトラフルオロエチレンモノマーを重合することによってPTFEを製造するため、分岐状の分子構成を有し、従って、溶融押出等による成型に適した溶融粘度特性を備えるPTFEを提供することができる。